

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月12日
Date of Application:

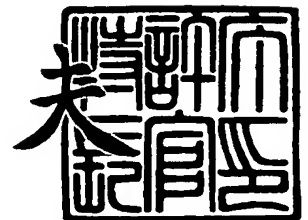
出願番号 特願2003-033146
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-033146]

出願人 ミネベア株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3110287

【書類名】 特許願

【整理番号】 C10482

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/34
C04B 35/38

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1 7 4 3 番地 1 ミネベア株式会社 浜松製作所内

【氏名】 小林 修

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1 7 4 3 番地 1 ミネベア株式会社 浜松製作所内

【氏名】 山田 修

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県磐田郡浅羽町浅名 1 7 4 3 番地 1 ミネベア株式会社 浜松製作所内

【氏名】 伊藤 清

【特許出願人】

【識別番号】 000114215

【氏名又は名称】 ミネベア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 萢 経夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100109690

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野塚 薫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Mn Zn フェライト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基本成分組成が、 Fe_2O_3 44.0 ~49.8 mol%、 ZnO 4.0 ~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~4.0 mol%、 Mn_2O_3 0.5 mol%以下、残部 MnO からなり、副成分として、 CaO 0.20~1.00 mass%（ただし、0.20 mass%は除く）を含有し、かつ比抵抗が $1.5 \times 10^4 \Omega \text{m}$ 以上、表面抵抗が $1.5 \times 10^7 \Omega$ 以上であることを特徴とする Mn Zn フェライト。

【請求項 2】 FeO 含有量が、0.2 mol%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の Mn Zn フェライト。

【請求項 3】 副成分として、 SiO_2 0.01~0.10 mass%を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Mn Zn フェライト。

【請求項 4】 副成分として、 V_2O_5 0.01~0.20 mass%、 MoO_3 0.01~0.20 mass%、 ZrO_2 0.01~0.20 mass%、 Ta_2O_5 0.01~0.20 mass%、 HfO_2 0.01~0.20 mass%、 Nb_2O_5 0.01~0.20 mass%および CuO 0.01~6.00 mass%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れ 1 項に記載の Mn Zn フェライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軟磁性を有する代表的な酸化物磁性材料に係り、より詳しくはスイッチング電源トランス等に使用される低損失材、各種インダクタンス素子、EMI 対策用インピーダンス素子、電波吸収材などに向けて好適な Mn Zn フェライトに関する。

【0002】

【従来の技術】

軟磁性を有する代表的な酸化物磁性材料としては、Mn Zn フェライトがある。この Mn Zn フェライトは、従来一般には化学量論組成である 50 mol% よりも多い Fe_2O_3 、平均的には 52~55 mol% の Fe_2O_3 と、10~24 mol% の ZnO と、残部

MnOとを含有する基本成分組成となっている。そして、通常は、Fe₂O₃、ZnO、MnOの各原料粉末を所定の割合で混合した後、仮焼、粉碎、成分調整、造粒、成形の各工程を経て所定の形状とし、しかる後、窒素を流すことにより、下記(1)式に従って酸素分圧を制御した還元性雰囲気中で、1200～1400℃に2～4時間保持する焼成並びに焼成後の冷却を行って製造される。

$$\log P_{O_2} = -14540 / (T + 273) + b \quad \cdots (1)$$

この(1)式中、Tは温度(℃)、P_{O₂}は酸素分圧、bは定数であり、通常、この定数として7～8が採用されている。

【0003】

ここで、MnZnフェライトにおけるマンガン成分に関しては、Mn³⁺またはMn²⁺として存在可能であること、Mn³⁺とMn²⁺との存在比は焼成時の雰囲気酸素分圧に依存すること、Mn³⁺はMnZnフェライトの軟磁性を著しく損なうことなどが一般的に知られている。また、Mn³⁺とMn²⁺との間で電子の授受があり、このことが電気抵抗を低下させる原因になることも知られている。つまり、良好な軟磁性を確保しかつ高い電気抵抗を確保するには、Mn³⁺の生成を極力抑えるような焼成時の雰囲気(酸素分圧)制御が必要であり、上記した(1)式中の定数b=7～8は、この点並びに工業的な実現可能性を考慮して定められている。なお、この定数bが7～8ということは、焼成中の酸素分圧を狭い範囲に制御しなければならないことを意味し、焼成処理が極めて面倒になって、製造コストも嵩むことになる。

一方、50 mol%よりも多いFe₂O₃を含む一般的なMnZnフェライトにおいては、鉄成分がFe³⁺またはFe²⁺として存在可能であり、上記した還元性雰囲気では、焼成を行うと、Fe³⁺の一部が還元されてFe²⁺が生成する。このFe²⁺は、正の結晶磁気異方性を有し、Fe³⁺の負の結晶磁気異方性を打ち消して軟磁性を高める効果がある反面、電気抵抗を著しく低下させる。また、マンガンの場合と同じく、Fe³⁺とFe²⁺との間で電子の授受があり、このことが電気抵抗を著しく低下させる原因になる。

【0004】

ところで、近年、電子機器の小型高性能化に伴い、処理信号が高周波数化され

る傾向にあり、高周波数帯域においても優れた磁気特性を有する磁性材料が必要になってきている。

Mn Zn フェライトを磁心材料として用いる場合は、使用する周波数帯域が高くなるに従って渦電流が流れ、これによる損失が大きくなる。したがって、磁心材料として使用できる周波数の上限を高めるには、その電気抵抗（比抵抗）をできるだけ大きくする必要がある。しかし、上記した一般的な Mn Zn フェライトは、 Fe_2O_3 が化学量論組成である 50 mol% よりも過剰であるため、 Fe^{2+} が多く存在し、上記した Fe^{3+} と Fe^{2+} との間（イオン間）での電子の授受が容易なこともあって、その比抵抗はおよそ $1\ \Omega\text{m}$ のオーダーより小さい値である。したがって、使用できる周波数も数百 kHz 程度が限界で、これを超える周波数帯域では初透磁率が著しく低下し、軟磁性材料としての特性を全く失ってしまう、という問題があった。

【0005】

そこで、例えば、特許文献 1 または特許文献 2 には、 Fe_2O_3 を 50 mol% 未満とするとともに、 CaO 、 SiO_2 を副成分として加えて高抵抗化を図った Mn Zn フェライトが開示され、また、特許文献 3 には、 Fe_2O_3 を 50 mol% 未満とするとともに、 TiO_2 または SnO_2 を加え、さらに CaO 、 SiO_2 を副成分として加えて高抵抗化を図った Mn Zn フェライトが開示されている。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 7-230909 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-208926 号公報

【特許文献 3】

特許第 3108803 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献 1 および特許文献 2 に記載の Mn Zn フェライトによれば、用途が偏向ヨーク用コア材であることから、100 kHz 以下の周波数帯

域での使用に限られており（各特許文献の実施例参照）、1 MHzを超えるような高周波数帯域において良好な磁気特性（軟磁性）が得られる保証はない。つまり、1 MHzを超えるような高周波数帯域において磁心材料として使用することは不可能である。

なお、特許文献 1 には、CaO およびSiO₂ を最大で0.50 重量%まで添加できる示唆があるが、その実施例で添加しているCaO 量は、0.10重量%未満であり、0.20 mass%よりも多いCaO の添加についての実績はない。また、この特許文献 1 には、Fe₂O₃ との和が略50 mol%になるようにMn₂O₃ を添加することが記載されているが、そこで規定されているFe₂O₃ 45.0 ~48.5 mol%から逆算すると、Mn₂O₃ つまりMn³⁺量は1.4~5.0 mol%となり、このように多くのMn³⁺を含む場合は、軟磁性と電気抵抗とを両立させることは困難である。

一方、上記特許文献 3 に記載のMn Znフェライトによれば、CaO が0.005~0.20 mass%、SiO₂ が0.005~0.05 mass%と低めになっているため、いま一つ、高抵抗化の効果が不足する、という問題があった。なお、さらに抵抗を上げようとして、単にCaO やSiO₂ の添加量を高めると、焼成時に異常粒成長が起こって磁気特性（軟磁性）が著しく劣化してしまう。

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、大きな電気抵抗を有し、1 MHz を超える高周波数帯域においても良好な軟磁性が得られるMn Znフェライトを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係るMn Znフェライトは、基本成分組成が、Fe₂O₃ 44.0 ~49.8 mol%、ZnO 4.0 ~26.5 mol%、TiO₂およびSnO₂のうちの1種または2種 0.1~4.0 mol%、Mn₂O₃ 0.5 mol%以下、残部MnO からなり、副成分として、CaO 0.20~1.00 mass%（ただし、0.20 mass%は除く）を含有し、かつ比抵抗が $1.5 \times 10^4 \Omega \text{m}$ 以上、表面抵抗が $1.5 \times 10^7 \Omega$ 以上であることを特徴とする。

本発明は、FeO 含有量を、0.20 mol%以下に抑えるようにするのが望ましい。

本発明はまた、副成分として、SiO₂ 0.01~0.10 mass%を含有する構成として

もよい。

本発明さらに、副成分として、 V_2O_5 0.01~0.20 mass%、 MoO_3 0.01~0.20 mass%、 ZrO_2 0.01~0.20 mass%、 Ta_2O_5 0.01~0.20 mass%、 HfO_2 0.01~0.20 mass%、 Nb_2O_5 0.01~0.20 mass%および CuO 0.01~6.00 mass%のうちの1種または2種以上を含有する構成としてもよい。

【0009】

【発明の実施の形態】

上述したように、 Fe_2O_3 が50 mol%を超える一般的なMnZnフェライトを、前記した式(1)における定数bが7~8という還元性雰囲気にて焼成を行えば、軟磁性を劣化させる Mn^{3+} はほとんど生成されないが、電気抵抗を著しく低下させる Fe^{2+} が生成されてしまう。これは、50 mol%よりも多い分の Fe_2O_3 つまり Fe^{3+} が還元されるためである。これに対し、本発明においては、 Fe_2O_3 を50 mol%未満の44.0~49.8 mol%としているため、式(1)における定数bが7~8という還元性雰囲気では焼成を行っても Fe^{2+} はほとんど生成されない。

また、式(1)における定数bが8よりも大きい酸化性雰囲気にて焼成を行うと、 Mn^{2+} が酸化されて Mn^{3+} が生成してしまう。 Mn^{3+} は、結晶格子を歪ませる等の理由で初透磁率を著しく低下させることに加え、抵抗も低下させる。しかしながら、本発明においては、 TiO_2 および／または SnO_2 を適当量含ませているので、 Ti^{4+} または Sn^{4+} がスピネル格子中に固溶し、これにより Mn^{3+} が還元されて Mn^{2+} が生成する。

【0010】

すなわち、本発明によれば、電気抵抗を著しく低下させる Fe^{2+} の生成が抑制されることに加え、軟磁性と電気抵抗とを劣化させる Mn^{3+} の生成も抑制され、良好な軟磁性と高い電気抵抗とが両立する。この結果、本発明においては、比抵抗が $1.5 \times 10^4 \Omega m$ 以上、表面抵抗が $1.5 \times 10^7 \Omega$ 以上という著しく高い電気抵抗が得られるようになる。ただし、 TiO_2 および／または SnO_2 は、その含有量が0.1 mol%未満では前記した効果が小さく、4.0 mol%よりも多いと初透磁率がかえって低下するので、0.1~4.0 mol%の範囲とした。

この場合、 Mn^{3+} の量は、上記した良好な軟磁性と高い電気抵抗とを両立させ

る重要な指標となるので、本発明では、この Mn^{3+} 量つまり Mn_2O_3 量を0.5 mol %以下に抑えるようにしている。

また、 $MnZn$ フェライト中の鉄成分は、一般に FeO (Fe^{2+})を含めて Fe_2O_3 として表記されるが、 Fe^{2+} は、上記したように電気抵抗を低下させる大きな原因になるので、この FeO 量は0.2 mol %以下に抑えるのが望ましい。

【0011】

主成分としての ZnO は、キュリー温度や飽和磁化に影響を与えるが、少なすぎると初透磁率が低下し、逆に多すぎると飽和磁化やキュリー温度が低下してしまう。電源トランス用フェライトは80~100℃程度の環境で使用される場合が多く、キュリー温度や飽和磁化が高いことが特に重要になるため、上記範囲4.0~26.5 mol %とする。

【0012】

本発明は、上記したように副成分として CaO を0.20 mass %よりも多く含有させることを特徴とする。この CaO は、結晶粒界に偏析して高抵抗化に寄与するが、その含有量が0.20 mass %よりも多いと、異常粒成長が起こって磁気特性の劣化が著しくなる。このため、従来は、この CaO を0.20 mass %以下に抑えるようにしていたが、本発明においては、 Fe_2O_3 を50 mol %未満 (49.8 mol %以下) に抑え、かつ Mn_2O_3 を微量 (0.5 mol %以下) に抑え、所望により FeO を微量 (0.2 mol %以下) に抑えているので、 CaO を0.20 mass %よりも多く含有させても、異常粒成長が起こらない。さらに、 CaO は、好ましくは0.50 mass %よりも多く含有させることにより高抵抗化に寄与するところが多い。ただし、その含有量が多すぎると軟磁性が低下してしまうため、 CaO は上記範囲0.20~1.00 mass % (ただし、0.20 mass %は除く) とした。なお、高抵抗化には、 SiO_2 も寄与するので、所望によりこの SiO_2 を0.01~0.10 mass %含有させてもよい。

【0013】

本発明はまた、副成分として、 V_2O_5 、 MoO_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 および CuO のうちの1種または2種以上を含有することができるが、これらは、何れも焼結を促進する作用や高抵抗化する作用がある。ただし、それらの含有量が少なすぎるとその効果が小さく、逆に多すぎると異常粒成長が起こってしまう

ため、 V_2O_5 、 MoO_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 および V_2O_5 については 0.01~0.20 mass% の範囲で、 CuO については 0.01~6.00 mass% の範囲で含有させるのが望ましい。

【0014】

本発明では、上記したように焼成および焼成後の冷却を、前記(1)式における定数 b として 7~15 の範囲内の任意の値を用いて求めた酸素分圧の雰囲気で行うことができる。このことは、一般的に用いられる定数 $b = 7 \sim 8$ に比べて、雰囲気制御が容易になることを意味し、その分、製造コストの低減を達成できる。ただし、定数 b として 15 より大きい値を選択した場合は、フェライト中の Mn^{3+} が 0.5 mol% よりも多くなり、初透磁率が急激に低下してしまう。

【0015】

$MnZn$ フェライトの製造に際しては、予め主成分としての Fe_2O_3 、 ZnO および MnO の各原料粉末を所定の比率となるように秤量、混合した後、この混合粉末を仮焼、微粉砕する。前記仮焼温度は、目標組成によって多少異なるが、800~1000℃の温度範囲内で適宜の温度を選択する。また、混合粉末の微粉砕には汎用のボールミルをはじめ、アトライターを用いることができる。そして、この微細な混合粉末に、 TiO_2 、 SnO_2 、 CaO 、 SiO_2 等の必要な粉末を適量添加混合し、目標成分の混合粉末を得る。その後は、通常 of フェライト製造プロセスに従って造粒、成形を行い、さらに、1000~1300℃で焼成を行う。なお、前記造粒は、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリエチレンオキシド、グリセリン等のバインダーを添加する方法を、また成形は、例えば、80 MPa 以上の圧力を加えて行う方法をそれぞれ採用することができる。

上記した焼成および焼成後の冷却は、焼成炉中に窒素ガス等の不活性ガスを流して酸素分圧を制御する。この場合、前記(1)式中の定数は 7~15 の範囲内で任意の値を選択することができるので、従来一般の、 Fe_2O_3 が 50 mol% よりも多い $MnZn$ フェライトを焼成する場合に選択した定数 b (7~8) と比較して、その許容範囲はかなり広く、容易に酸素分圧の制御を行うことができる。また、この場合、上記(1)式に基づく焼成後の冷却は、500℃より低い温度では、酸素濃度によらず酸化または還元反応を無視できるため、500℃までとすれば十分

である。

【0016】

【実施例】

所定量の Fe_2O_3 、 ZnO および MnO の各原料粉末をアトライターにて混合した後、空气中、 850°C で2時間仮焼し、さらにアトライターにて1時間粉碎して、混合粉末を得た。次に、この混合粉末に TiO_2 、 SnO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 CuO 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 ZrO_2 等の粉末を適当な割合で添加混合して成分調整を行い、さらにアトライターにて1時間混合した。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、 80MPa の圧力で外径 25mm 、内径 15mm 、高さ 5mm のトロイダルコア（成形体）を成形した。その後、この成形体を焼成炉に入れ、窒素を流すことにより、前記(1)式中の定数 b を9として求められる酸素分圧となるように雰囲気調整し、 1200°C で2時間焼成および焼成後の冷却を行い、本発明試料1～7と比較試料1～4とを得た。

そして、上記のようにして得た各試料について、蛍光X線分析によって最終的な成分組成を確認すると共に、滴定法により Mn_2O_3 量と FeO 量とを分析した。また、上記各試料について、 1MHz における初透磁率、比抵抗および表面抵抗を測定した。それらの結果を一括して表1および表2に示す。

【0017】

【表 1】

試料区分	基本成分組成 (mol%)					滴定成分 (mol%)		副成分 (mass%)		
	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	SnO ₂	Mn ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	他
比較 1	51.0	36.7	12.2	0.1	—	0.9	1.0	0.10	0.04	—
本発明 1	49.8	37.6	12.5	0.1	—	0.3	0.2	0.25	"	—
本発明 2	47.0	39.0	13.0	1.0	—	0.1	0.1	1.00	"	—
比較 2	"	"	"	"	—	"	"	1.50	"	—
本発明 3	"	"	"	"	—	"	"	0.60	—	CuO:1.00
本発明 4	"	"	"	"	—	"	"	"	—	Nb ₂ O ₅ :0.05
本発明 5	"	"	"	—	1.0	"	"	"	—	V ₂ O ₅ :0.05
本発明 6	"	"	"	—	1.0	"	"	"	0.04	ZrO ₂ :0.05
比較 3	"	39.8	13.2	—	—	0.6	0	"	"	—
比較 4	"	35.8	12.2	—	5.0	0	0.3	"	"	—
本発明 7	44.0	38.8	13.2	4.0	—	0	0	0.80	"	—

備考) 基本成分組成中、Fe₂O₃はFeOを含み、MnOはMn₂O₃を含む。

【0018】

【表 2】

試料区分	初透磁率	比抵抗 ($\Omega \text{ m}$)	表面抵抗 (Ω)
比較 1	30	1.1×10^1	1.2×10^2
本発明 1	720	1.6×10^4	1.7×10^7
本発明 2	820	7.7×10^4	9.1×10^7
比較 2	450	1.1×10^5	1.3×10^8
本発明 3	790	3.8×10^5	2.9×10^8
本発明 4	800	3.5×10^5	2.7×10^8
本発明 5	890	3.6×10^5	2.6×10^8
本発明 6	830	3.4×10^5	2.6×10^8
比較 3	380	1.2×10^4	1.4×10^7
比較 4	330	1.3×10^4	1.4×10^7
本発明 7	810	4.4×10^4	3.2×10^8

【0019】

表 1 および表 2 に示す結果より、本発明試料 1 ～ 7 は、いずれも Mn_2O_3 が 0.5 mol% 以下、 FeO が 0.2 mol% 以下となっている。本発明試料 1 ～ 7 はまた、いずれも初透磁率が 700 以上、比抵抗が $1.5 \times 10^4 \Omega \text{ m}$ 以上、表面抵抗が $1.5 \times 10^7 \Omega$ 以上となっており、良好な軟磁性と高い電気抵抗とが得られることが明らかとなった。

これに対し、比較試料 1 は、 Fe_2O_3 が 50.0 mol% 以上の一般的な MnZn フェライトであるため、抵抗が著しく低くなっている。また、比較試料 2 は、 CaO の含有量が多く、異常粒成長が起こり、初透磁率が著しく低下している。また、比較試料 3 は、 TiO_2 も SnO_2 も含有していないため、 Mn_2O_3 すなわち Mn^{3+} が多く存在し、軟磁性が劣化しかつ電気抵抗が低下している。さらに、比較試料 4 は、逆に SnO_2 の含有量が多すぎるため、同様に軟磁性が劣化しかつ電気抵抗が低下している。

【0020】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明に係るMnZnフェライトによれば、 Fe_2O_3 を50 mol%未満に抑え、かつ Mn_2O_3 を微量（0.5 mol%以下）に抑えることで、CaOを0.20 mass%よりも多く含有させても、異常粒成長が起こらず、比抵抗が $1.5 \times 10^4 \Omega \text{m}$ 以上、表面抵抗が $1.5 \times 10^7 \Omega$ 以上となる高い電気抵抗が得られる。また、 TiO_2 および／または SnO_2 を適当量含ませているので、初透磁率も十分高くなり、1 MHz のような高周波数帯域においても良好な軟磁性が得られる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きな電気抵抗を有し、1 MHz を超える高周波数帯域においても良好な軟磁性が得られる Mn Zn フェライトを提供する。

【解決手段】 Fe_2O_3 を 50 mol% 未満に抑え、かつ Mn_2O_3 を微量 (0.5 mol% 以下) に抑えることで、副成分としての CaO を 0.20 mass% より多く含有させても、異常粒成長が起こらず、比抵抗が 1.5×10^4 (Ωm) 以上、表面抵抗が 1.5×10^7 (Ω) 以上となる高い電気抵抗が得られる。また、 TiO_2 および／または SnO_2 を 0.1~4.0 mol% 含有させているので、初透磁率も十分高くなり、1 MHz のような高周波数帯域においても良好な軟磁性が得られる。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 3 3 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 4 2 1 5]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

長 野 県 北 佐 久 郡 御 代 田 町 大 字 御 代 田 4 1 0 6 - 7 3

氏 名

ミ ネ ベ ア 株 式 会 社